

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-287456

(P2001-287456A)

(43)公開日 平成13年10月16日(2001. 10. 16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 4 1 M 5/26		G 1 1 B 7/24	5 1 6 2 H 1 1 1
G 1 1 B 7/24	5 1 6		5 6 1 N 4 C 2 0 4
	5 6 1	C 0 7 D 209/60	4 H 0 5 6
// C 0 7 D 209/60		C 0 9 B 23/00	L 5 D 0 2 9
C 0 9 B 23/00		B 4 1 M 5/26	Y
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)			

(21)出願番号 特願2000-103547(P2000-103547)

(22)出願日 平成12年4月5日(2000. 4. 5)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 森島 慎一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA25 EA39

FA01 FA12 FA14 FA23 FB43

4C204 BB05 CB13 DB13 EB03 FB03

FB06 FB17 GB01

4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 DD03

5D029 JA04

(54)【発明の名称】 シアニン色素化合物を用いた光情報記録媒体

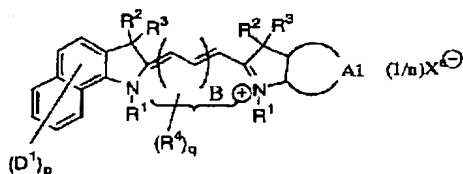
(57)【要約】

【課題】 優れた記録特性を有し、かつその記録特性を長期にわたって十分維持できるような高い安定性（特に耐光性や湿熱耐久性）を有する情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 レーザーにより情報記録が可能な記録層を基板上に設けた情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式（I）で表されるシアニン色素化合物を含む情報記録媒体：

【化1】

一般式（I）



式中、A 1 はベンゼン環又はナフタレン環を形成するに必要な原子群を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は各々置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R<sup>4</sup> はメチン鎖上の置換基を表し、D<sup>1</sup> はナフタレン環上の置換基を表

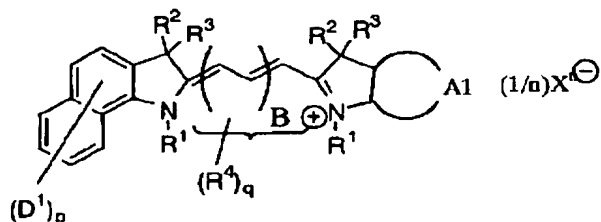
し、p は 0 乃至 6 の整数を表し、q は 0 乃至 5 の整数を表し、X<sup>n-</sup> は p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外の n 価の有機アニオンを表し、n は 1 乃至 5 の整数を表し、B は 0、1 又は 2 を表す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザーにより情報記録が可能な記録層を基板上に設けた情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I)で表されるシアニン色素化合物を含むことを特徴とする情報記録媒体：

## 【化1】

## 一般式(I)



〔式中、A1はベンゼン環又はナフタレン環を形成するに必要な原子群を表し、R¹、R²及びR³は各々独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R⁴はメチン鎖上の置換基を表し、D¹はナフタレン環上の置換基を表し、pは0乃至6の整数を表し、qは0乃至5の整数を表し、Xⁿ⁻はp-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外のn価の有機アニオンを表し、nは1乃至5の整数を表し、Bは0、1又は2を表す。〕

【請求項2】 Xⁿ⁻が有機スルホン酸イオンであることを特徴とする請求項1記載の情報記録媒体。

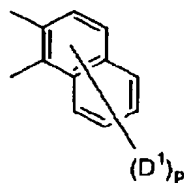
【請求項3】 nが2乃至4であることを特徴とする請求項1又は2記載の情報記録媒体。

【請求項4】 Xⁿ⁻がOH（水酸基）を置換基として有するナフタレンジスルホン酸イオンであることを特徴とする請求項1記載の情報記録媒体。

【請求項5】 A1が下記一般式(II)で表されることを特徴とする請求項4記載の情報記録媒体。

## 【化2】

## 一般式(II)



〔式中、D¹はナフタレン縮合環上の置換基を表し、pは0乃至6の整数を表す。〕

【請求項6】 基板が、その表面にトラックピッチ1.4～1.8μmのプレグループを有する厚さ1.2±0.2mmの透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられていることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の光情報記録媒体。

【請求項7】 記録層上に更に金属からなる光反射層が設けられていることを特徴とする請求項1乃至6の何れ

かに記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 記録層上方に保護層が設けられていることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の光情報記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レーザーによる情報書き込みが可能な情報記録媒体および該情報記録媒体の製造に有用な色素化合物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 レーザ光によって一回限りの情報記録が可能なディスク型情報記録媒体（光ディスク）は追記型コンパクトディスク（いわゆるCD-R）とも呼ばれ、例えばコンピュータ用メモリーとして広く利用されている。CD-Rの基本構造は、透明な円盤状基板（通常、ポリカーボネート等のポリマー製）およびその上の情報記録層から成っている。尚、該記録層の上に更に反射層と保護層を設けるのが普通である。情報記録層の設計はCD-Rの性能を決定する最も重要な要素の一つであり、従って多種多様な材料が検討され現在に至っている。例えばテルル、インジウム等の金属または半金属や、ポリメチン、フタロシアニン等の有機色素を挙げることができる。

【0003】 光ディスクへの情報の書き込み（記録）は、通常780nm付近の波長のレーザーを照射することによって行われる。記録層の照射部分がレーザーを吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化を生じた結果、その部位の光学特性が変化することによって情報が記録される。一方、情報の読み取り（再生）も通常記録用のレーザーと同じ波長のレーザーを照射することによって行われる。記録層の光学特性が変化した部分と変化していない部分を識別することによって情報が再生されるが、その識別には反射率の差が利用されるのが最も一般的である。

【0004】 有機色素から成る記録層は金属の場合とは異なり、有機溶剤に分散または溶解して塗布することによって容易に形成することができるため、製造コストの面で有利であり、更に金属記録層に比較して高感度であるなどの利点を有する。中でもシアニン色素化合物は優れた感度及び反射率を有するため、CD-R用色素化合物として広く使用されている。しかし、シアニン色素化合物は一般に光に対する安定性が低いという問題があり、それ故に褪色防止剤を添加して用いるのが普通である。ところが、十分な耐光性を付与するのに必要な量の褪色防止剤を添加すると、記録特性が悪化するという問題が生じる。従って、より耐光性に優れたシアニン色素の開発が強く望まれてきたが、未だ十分に満足すべき耐光性を有する有機記録層が開発されていないのが現状である。

【0005】 また、コンピュータのデータ処理の高速化

および取り扱うデータ量の増大に伴って、高速の読み取り（または書き込み）に耐え得る記録媒体への要望が益々強くなってきているが、これを達成するにはより記録特性の優れた記録層を設計する必要がある。登録番号第2966855号公報、特開平4-201482号公報、登録番号第2827005号公報及び特開平10-6653号記載のシアニン色素化合物は、記録再生特性に優れた記録層を提供するものであるが、未だ十分ではなく尚一層の改良が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた記録特性を有し、かつその記録特性を長期にわたって十分維持できるような高い安定性（特に耐光性や湿熱耐久性）を有する情報記録媒体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は従来のシアニン色素化合物の置換基およびその対塩を検討することによって、従来に比べて記録特性および保存安定性において更に改良された情報記録媒体を製造できることを見出した。

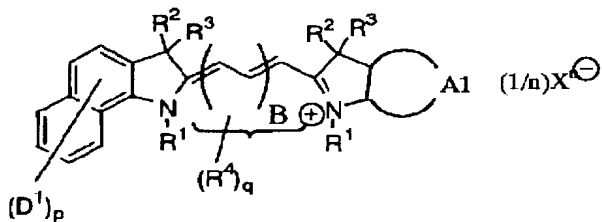
【0008】本発明の上記の目的は、以下の態様によって達成された。

(1) レーザーにより情報記録が可能な記録層を基板上に設けた情報記録媒体であって、該記録層が下記一般式(I)で表されるシアニン色素化合物を含むことを特徴とする情報記録媒体：

【0009】

【化3】

一般式(I)



【0010】[式中、A¹はベンゼン環又はナフタレン環を形成するに必要な原子群を表し、R¹、R²及びR³は各々独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R⁴はメチン鎖上の置換基を表し、D¹はナフタレン環上の置換基を表し、pは0乃至6の整数を表し、qは0乃至5の整数を表し、Xⁿ⁻はp-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外のn価の有機アニオンを表し、nは1乃至5の整数を表し、Bは0、1又は2を表す。]

(2) Xⁿ⁻が有機スルホン酸イオンであることを特徴とする(1)記載の情報記録媒体。

(3) nが2乃至4であることを特徴とする(1)又は(2)記載の情報記録媒体。

(4) Xⁿ⁻がOH(水酸基)を置換基として有するナ

フタレンジスルホン酸イオンであることを特徴とする

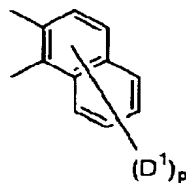
(1)記載の情報記録媒体。

(5) A¹が下記一般式(II)で表されることを特徴とする(4)記載の情報記録媒体。

【0011】

【化4】

一般式(II)



【0012】[式中、D¹はナフタレン縮合環上の置換基を表し、pは0乃至6の整数を表す。]

(6) 基板が、その表面にトラックピッチ1.4～1.8μmのプレグループを有する厚さ1.2±0.2mmの透明な円盤状基板であり、記録層が該プレグループが形成された側の表面に設けられていることを特徴とする(1)乃至(5)の何れかに記載の光情報記録媒体。

(7) 記録層上に更に金属からなる光反射層が設けられていることを特徴とする(1)乃至(6)の何れかに記載の光情報記録媒体。

(8) 記録層上方に保護層が設けられていることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の光情報記録媒体。

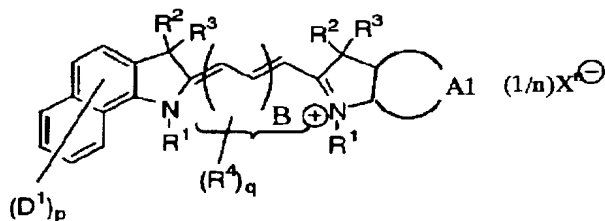
【0013】

【発明の実施の形態】本発明の情報記録媒体は、記録層が下記一般式(I)で表されるシアニン色素化合物を含むことを特徴とするものである。

【0014】

【化5】

一般式(I)



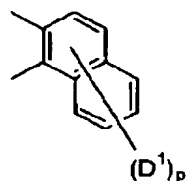
【0015】[式中、A¹はベンゼン環又はナフタレン環を形成するに必要な原子群を表し、R¹、R²及びR³は各々独立に置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R⁴はメチン鎖上の置換基を表し、D¹はナフタレン環上の置換基を表し、pは0乃至6の整数を表し、qは0乃至5の整数を表し、Xⁿ⁻はp-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外のn価の有機アニオンを表し、nは1乃至5の整数を表し、Bは0、1又は2を表す。]

【0016】以下に本発明の記録媒体に用いられるシアニン色素化合物について詳しく説明する。一般式 (I) において、A1で表されるベンゼン環又はナフタレン環は、下記一般式 (III)乃至 (VI)の何れかを表す。

【0017】

【化6】

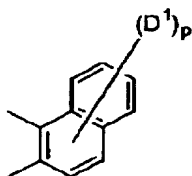
一般式 (III)



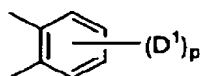
一般式 (IV)



一般式 (V)



一般式 (VI)



【0018】〔式中、D¹はベンゼン環又はナフタレン環上の置換基を表し、pは0乃至6の整数を表す。〕ここで、D¹で表される置換基の例としては以下に記載のものを挙げることができる。炭素原子数1~20の鎖状または環状のアルキル基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、シクロヘキシル）、炭素原子数6~18の置換または無置換のアリール基（例えば、フェニル、クロロフェニル、アニシル、トルイル、2, 4-ジ-tert-アミル、1-ナフチル）、アルケニル基（例えば、ビニル、2-メチルビニル）、アルキニル基（例えば、エチニル、2-メチルエチニル、2-フェニルエチニル）、ハロゲン原子（例えば、F、Cl、Br、I）、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ピバロイル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ、ベンジルチオ、3-メトキシプロピルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル）、炭素原子数1~10のカルバモイル基、炭素原子数1~10のアミド基、炭素原子数2~12のイミド基、炭素原子数2~10のアシルオキシ基、炭素原子数2~10のアルコキシカルボニル基、ヘテロ環基（例え

ば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルなどの芳香族ヘテロ環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピラン環、チオピラン環、ジオキサン環、ジチオラン環などの脂肪族ヘテロ環）。

【0019】上記置換基としては、炭素原子数1乃至6のアルキル基（特に、メチル）、炭素原子数6乃至10のアリール基（特に、フェニル）、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基（特にメトキシ）、ヒドロキシル基及びハロゲン原子（特に塩素原子）が好ましく、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、ヒドロキシル基、メトキシ基及び塩素原子である。pは0乃至6の整数を表し、好ましくは0又は1、特に好ましくは0である。色素化合物中に複数のD¹がある場合、それぞれのD¹は同じでも異なってもよい。

【0020】一般式 (I) において、R¹、R²及びR³は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R¹、R²及びR³で表されるアルキル基の置換基としてはD¹で挙げたもの（但し、アルキル基は除く）と同義であり、その好ましい範囲も同一である。R¹、R²及びR³で表されるアルキル基として好ましいものは、炭素数1~18のアルキル基であり、更に炭素数1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

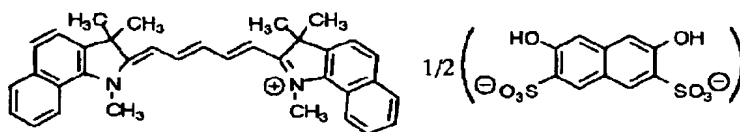
【0021】一般式 (I) において、R⁴で表される置換基はD¹で挙げたものと同義であり、好ましくは、炭素原子数1乃至6のアルキル基（特に、メチル）、炭素原子数6乃至10のアリール基（特に、フェニル）、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基（特にメトキシ）及びハロゲン原子（特に塩素原子）が好ましく、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、及び塩素原子である。qは0乃至5の整数を表し、好ましくは0又は1、特に好ましくは0である。

【0022】一般式 (I) において、Xⁿ⁻はp-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外の有機アニオンを表すが、その具体的な例としては、カルボン酸イオン（例えば、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、安息香酸イオン、琥珀酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、テレフタル酸イオン）、p-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外のスルホン酸イオン（例えば、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 7-ジスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、ブタン-1, 4-ジスルホン酸イオン、シクロヘキサ-1, 4-ジスルホン酸イオン、ベンゼン-1, 3-ジスルホン酸イオン、3, 3'-ビフェニルジスルホン酸イオン、ナフタレン-1, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-メチルナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 7-ジスルホン酸イオン、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸イオン、1-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸イオン、2-

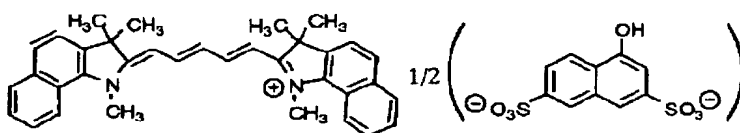
ーナフトールー3, 6-ジスルホン酸イオン、2, 7-ジヒドロキシ-3, 6-ジスルホン酸イオン、2-ナフトールー6, 8-ジスルホン酸イオン、1, 8-ジヒドロキシナフタレンー3, 6-ジスルホン酸イオン、1, 5-ジヒドロキシナフタレンー2, 6-ジスルホン酸イオン、ナフタレンー1, 3, 5-トリスルホン酸イオン、ナフタレンー1, 3, 6-トリスルホン酸イオン、ナフタレンー1, 3, 7-トリスルホン酸イオン、1-ナフトールー3, 6, 8-トリスルホン酸イオン、2-ナフトールー3, 6, 8-トリスルホン酸イオン、ナフタレンー1, 3, 5, 7-テトラスルホン酸イオン)、ポリ硫酸モノエステル(例、プロピレングリコールー1, 2-ジスルフェート、ポリビニルアルコールポリ硫酸エステルイオン)などが挙げられる。

【0023】本発明において、nは1乃至4価であることが好ましく、更に好ましくは2乃至4であり、特に2が好ましい。また、X<sup>nm</sup>で表される有機アニオンとしては、有機カルボン酸イオン又はp-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外の有機スルホン\*

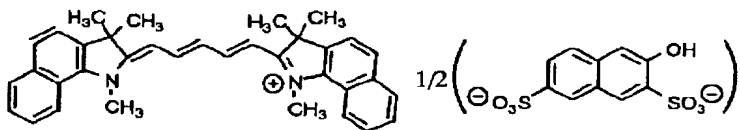
(1)



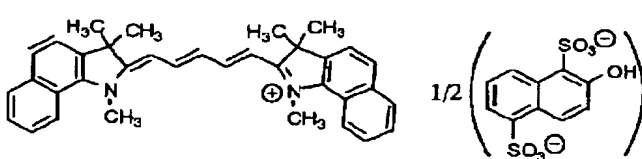
(2)



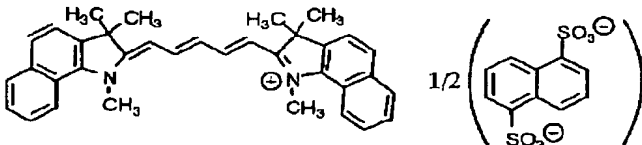
(3)



(4)



(5)



\*酸イオンが好ましく、特にp-トルエンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸以外の有機スルホン酸イオンが好ましい。有機スルホン酸イオンの中でも置換基を有するナフタレンジスルホン酸イオンが好ましく、更にOH(水酸基)を置換基として有するナフタレンジスルホン酸イオン類が好ましく、特に2, 7-ジヒドロキシ-3, 6-ジスルホン酸イオンが好ましい。

【0024】Bは0、1又は2を表す。

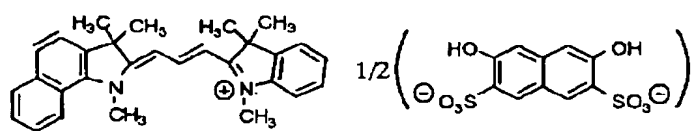
【0025】一般式(I)で表される化合物は、任意の位置で結合して多量体を形成していてもよく、この場合の各単位は互いに同一でも異なってもよく、またポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、セルロース等のポリマー鎖に結合していてもよい。

【0026】本発明に用いられる一般式(I)で表されるシアニン色素化合物の具体例を次に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

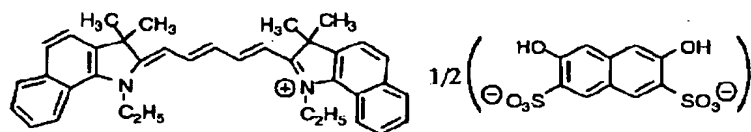
【0027】

【化7】

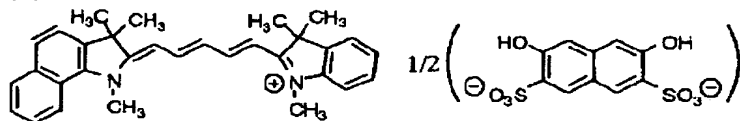
(6)



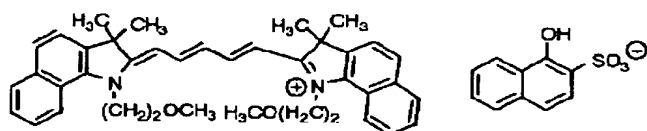
(7)



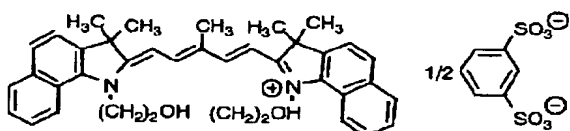
(8)



(9)



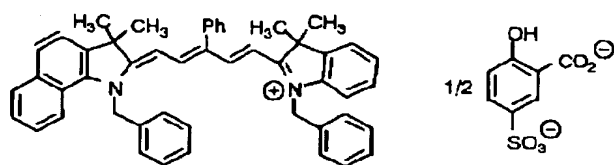
(10)



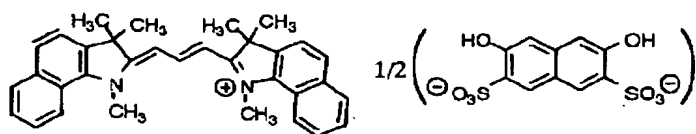
11

12

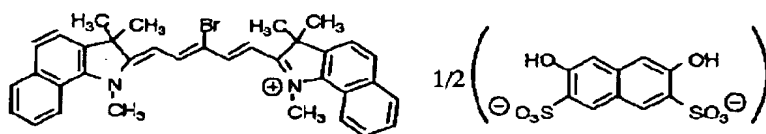
(11)



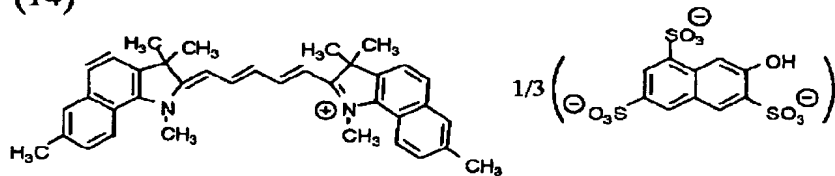
(12)



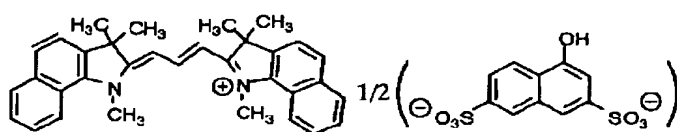
(13)



(14)



(15)



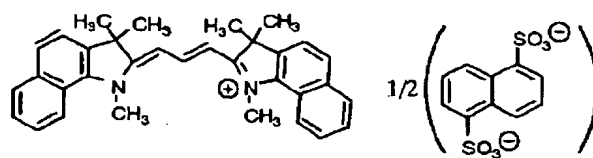
【0030】

【化10】

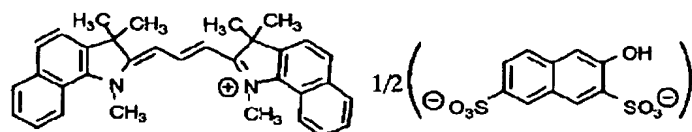
13

14

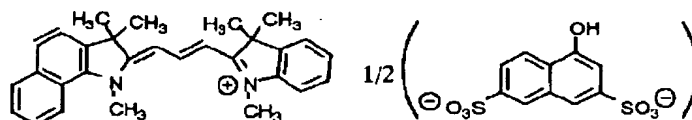
(16)



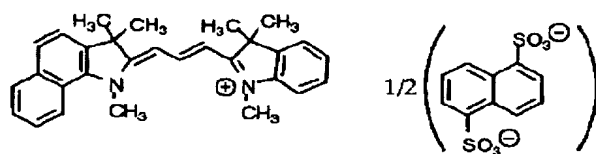
(17)



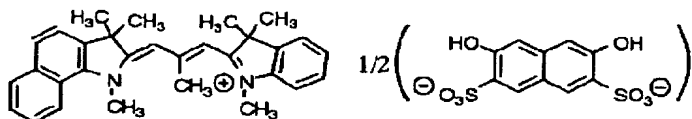
(18)



(19)



(20)

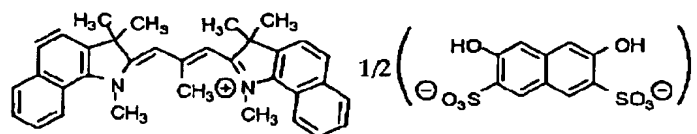


【0031】

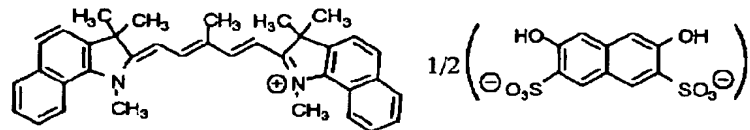
【化11】



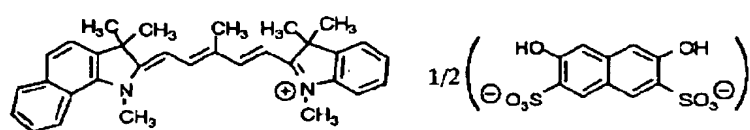
(21)



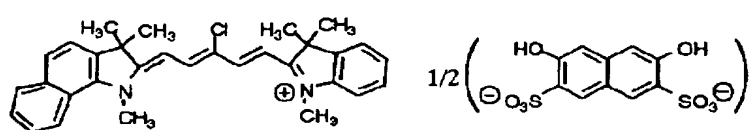
(22)



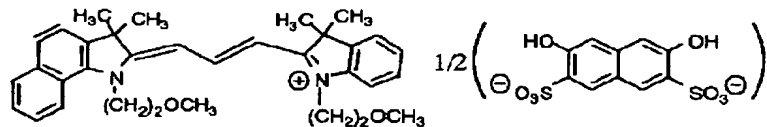
(23)



(24)

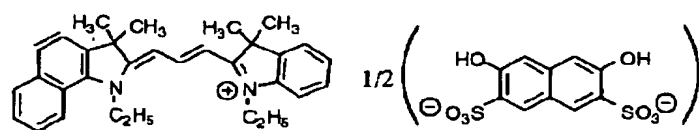


(25)



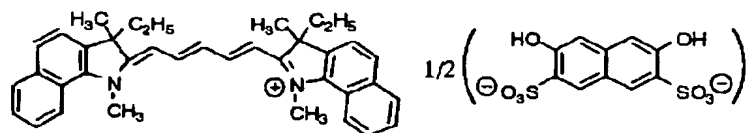
17

(26)

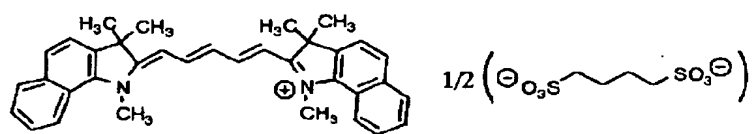


18

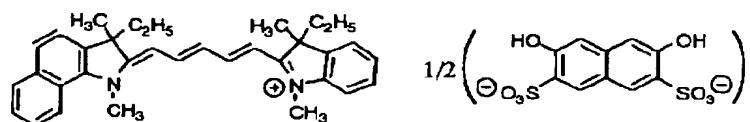
(27)



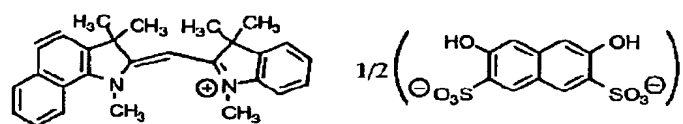
(28)



(29)

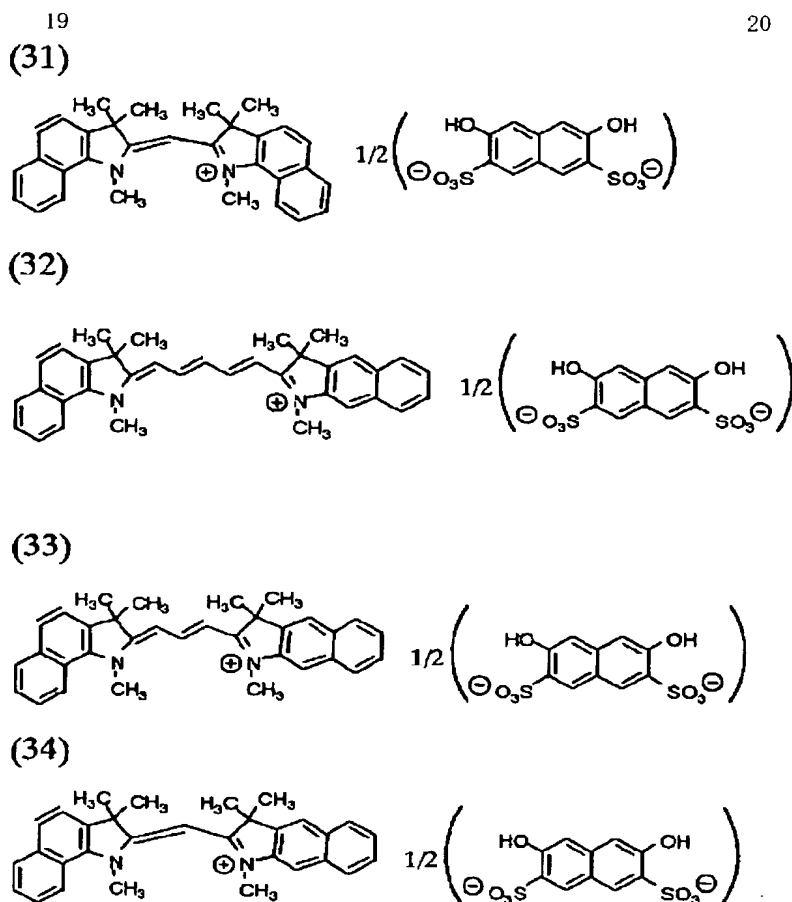


(30)



【0033】

【化13】



【0034】本発明の色素は、エフ・エム・ハーマー (F.M. Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー (D.M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, partB, 1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、特開平10-226170号公報記載の方法または同公報に引用されている文献記載の方法等に基づいて合成することができる。

【0035】本発明の光情報記録媒体は、前述した一般式 (I) で表される色素化合物を含有する記録層を基板上に有するものである。本発明に係る色素化合物は、光情報記録媒体として CD-R 又は DVD-R において有

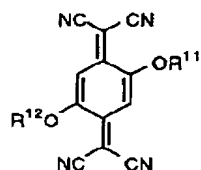
利に用いることができる。

【0036】記録層は、更に記録層の耐光性を向上させるために、種々の褪色防止剤を含有することが好ましい。褪色防止剤としては、有機酸化剤や一重項酸素クエンチャーを挙げることができる。褪色防止剤として用いられる有機酸化剤としては、特開平10-151861号に記載されている化合物が好ましく、中でも下記一般式 (B1) または (B2) で表される化合物が好ましい。

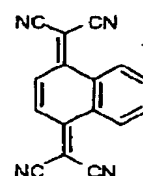
【0037】

【化14】

一般式 (B1)

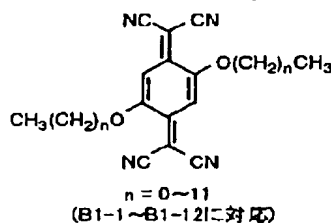


一般式 (B2)

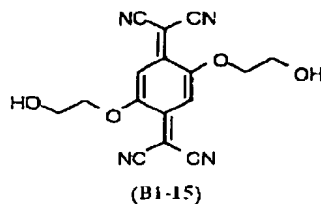
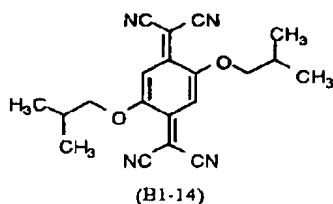
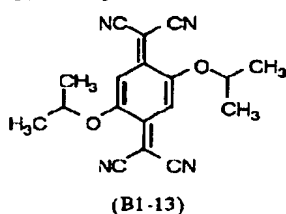


【0038】一般式 (B1) および (B2) において、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  はそれぞれ独立に炭化水素基を表すが、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  として好ましいものは炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数2~18のアルキニル基、炭素数6~14のアリール基であり、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよく、これら置換基の例としては一般式 (I) において D

<sup>1</sup> の置換基として挙げたものと同様である。一般式 (B1) で表される化合物の好ましい具体例を次に示す。 \*



\* 【0039】  
【化15】



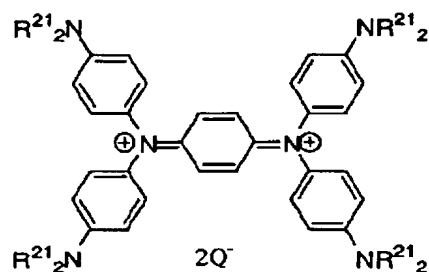
【0040】本発明に係わる一般式 (B1) 及び (B2) で表される化合物は、単独で用いてもよく、また二種以上を併用してもよい。なお、本発明に係る一般式 (B1) 及び (B2) で表される化合物は、特開平10-151861号記載の方法によって容易に合成することができる。

【0041】一重項酸素クエンチャーとしては、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載のものを利用することができる。その具体例としては、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、及び同6-26028号等の各公報、ドイツ特許350399号明細書、そして日本化学学会誌1992年10月号第1141頁などに記載のものを挙げることができる。好ましい一重項酸素クエンチャーの例としては、下記の一般式 (C) で表される化合物を挙げることができる。

【0042】

【化16】

一般式 (C)



【0043】〔但し、 $R^{21}$ は置換基を有していてもよいアルキル基を表わし、そして $Q^-$ はアニオンを表わす。〕一般式 (C) において、 $R^{21}$ は置換されていてもよい炭素数1~8のアルキル基が一般的であり、無置換の炭素数1~6のアルキル基が好ましい。アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子 (例、F、Cl)、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ)、アルキルチオ基 (例、メチルチオ、エチルチオ)、アシル基 (例、アセチル、プロピオニル)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、プロピオニルオキシ)、ヒドロキシ基、アルコシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アルケニル基 (例、ビニル)、アリール基 (例、フェニル、ナフチル) を挙げることができる。これらの中で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコシカルボニル基が好ましい。 $Q^-$ のアニオンの例としては、 $ClO_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、及び $SbF_6^-$ が好ましい。一般式 (C) で表される化合物の例を表1に記載する。

【0044】

【表1】

表 1

化合物番号	R <sup>21</sup>	Q <sup>-</sup>
C-1	CH <sub>3</sub> 、	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
C-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 、	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
C-3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 、	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
C-4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 、	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
C-5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> 、	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
C-6	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 、	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
C-7	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 、	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
C-8	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> 、	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>

【0045】本発明の光情報記録媒体は、トラックピッチ1.4～1.8μmのプレグループを有する厚さ1.2±0.2mmの透明な円盤状基板上に、記録層、光反射層及び保護層をこの順に有する構成であることが好ましい。

【0046】本発明の光情報記録媒体は、例えば以下に述べるような方法により製造することができる。光情報記録媒体の基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0047】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の防止の目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005～20μmの範囲にあ

り、好ましくは0.01～10μmの範囲である。

【0048】基板（または下塗層）上には、通常トラック用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プレグループ）が形成されている。このプレグループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に形成されることが好ましい。プレグループは、通常CD-R型においては、1.4～1.8μmの幅のトラックピッチで形成されることが好ましい。

【0049】プレグループの深さは30～200nmの範囲にあることが好ましく、またその半値幅は、0.2～0.9μmの範囲にあることが好ましい。また、プレグループの深さを150～200nmの範囲にすることにより反射率をほとんど低下させることなく感度を向上させることができ、特にCD-R型の光情報記録媒体の製造に有利となる。

【0050】記録層の形成は、前記シアニン色素化合物、更に所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。色素層塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上併用して適宜用いることができる。塗布液中にはさら

に酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0051】結合剤を使用する場合に結合剤の例としては、たとえばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、一般に色素に対して0.01倍量～50倍量（質量比）の範囲にあり、好ましくは0.1倍量～5倍量（質量比）の範囲にある。このようにして調製される塗布液の濃度は、一般に0.01～10質量%の範囲にあり、好ましくは0.1～5質量%の範囲にある。

【0052】塗布方法としては、スプレー法、スピコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20～500nmの範囲にあり、好ましくは50～300nmの範囲にある。

【0053】記録層の上には、情報の再生時における反射率の向上の目的で光反射層が設けられる。光反射層の材料である光反射性物質はレーザーに対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼であり、更に好ましくはAg、Auであり、特にAgが好ましい。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。光反射層は、たとえば上記光反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は、一般的には10～300nmの範囲にあり、50～200nmの範囲が好ましい。

【0054】光反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられる。保護層に用いられる材料の例としては、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を

挙げることができる。保護層は、例えばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1～100μmの範囲にある。以上の工程により、基板上に、記録層、光反射層そして保護層が設けられた積層体を製造することができる。

【0055】本発明の光情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。まず、光情報記録媒体を定線速度（CDフォーマットの場合は1.2～14m/秒）または定角速度にて回転させながら、基板側から半導体レーザーなどの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層と反射層との界面に空洞を形成（空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される）するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されると考えられる。記録光としては、CD-Rの場合、一般に750～850nmの範囲、より好ましくは770～790nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザーが用いられ、DVD-Rの場合、一般に600～700nmの範囲、より好ましくは620～680nmの範囲、特に好ましくは630～670nmの範囲の発振波長を有する半導体レーザーが用いられる。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度で回転させながら半導体レーザーを基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

【0056】

【実施例】次に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕シアニン色素化合物（1）及び該シアニン色素化合物の10質量%の褪色防止剤（B1-1）を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、記録層形成用塗布液を得た。得られた塗布液中の色素濃度は1.5質量%であった。この塗布液を表面にスパイラル状のプレグループ（トラックピッチ：1.6μm、グループ幅：0.4μm、グループの深さ：0.17μm）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（直径：120mm、厚さ：1.2mm）のそのプ

レグループ側の表面にスピンコート法により塗布し、記録層（厚さ（プレグループ内）：約200nm）を形成した。

【0057】次に、記録層上に銀をスパッタして厚さ約100nmの光反射層を形成した。更に、光反射層上にUV硬化性樹脂（SD318、大日本インキ化学工業（株）製）を塗布し、紫外線を照射して硬化させ、層厚7μmの保護層を形成した。以上の工程により本発明に従う光ディスクを得た。実施例1において、シアニン色素化合物（1）及び褪色防止剤（B1-1）を表2に示

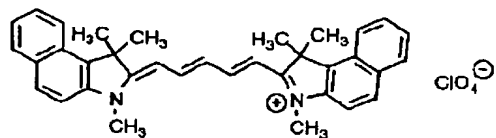
10

す化合物に変えた（それぞれ使用量は変更なし）こと以外は同様にして、本発明に従う光ディスクを製造した。また、実施例1において、シアニン色素化合物（1）を下記に示す比較用色素化合物A～G（使用量は変更なし）に、また褪色防止剤（B1-1）を表2に示す化合物に変更したこと以外は同様にして、比較用の光ディスクを製造した。

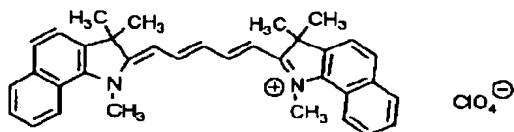
【0058】

【化17】

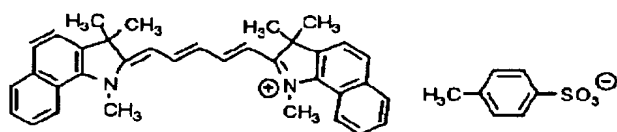
比較化合物 A



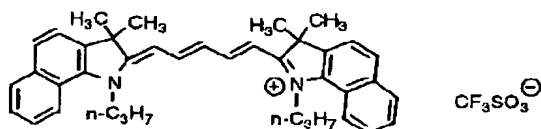
比較化合物 B : 特開平4-201482号記載の具体例(I-1)



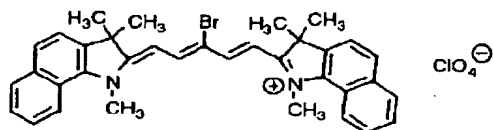
比較化合物 C : 特開平4-201482号記載の具体例(I-11)



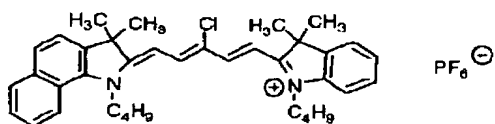
比較化合物 D : 特開平4-201482号記載の具体例(I-5)



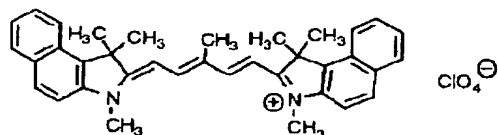
比較化合物 E : 特開平10-6653号記載の具体例(I-43)



比較化合物 F : 特開平10-81068号記載の具体例(12)



比較化合物 F : 特登第2827005号記載の具体例(II-3)



【0059】[記録媒体の評価]

(1) 変調度

実施例1～13および比較例1～7の試料に、波長780nmの半導体レーザーを照射し、プレグループをトラッキングしながら定線速度1.4m/秒で記録レーザーパワーを4～9mWの範囲で種々変えて、3Tと11TのEFM信号を記録した。レーザーパワー0.5mWで再生し、最適記録パワー(感度)における3Tと11T

の変調度を求めた。

【0060】(2) 耐光性

上記のように記録された試料にXeランプ(17万ルクス)を48時間及び120時間照射し、照射後の変調度を上記と同様に測定した。また照射後の試料の色の有無を目視で観察し、下記の各水準にランク付けした。

AA: 褪色していない。

BB: 若干褪色しているが、許容範囲である。



CC：明確に褪色している。  
DD：殆ど色が残っていない。  
得られた評価結果を表2に示す。

\*【0061】

【表2】

\*

表2

	シアニン 色素化合物	褪色 防止剤	変調度 (%)		耐光性	
			3T	11T	48hr	120hr
実施例1	(1)	(B1-1)	45	77	AA	AA
実施例2	(2)	(B1-2)	45	77	AA	AA
実施例3	(3)	(B1-15)	40	69	AA	AA
実施例4	(4)	(B1-1)	39	70	AA	AA
実施例5	(5)	(B1-1)	41	72	AA	AA
実施例6	(7)	(B1-1)	41	73	AA	AA
実施例7	(8)	(B1-2)	44	76	AA	AA
実施例8	(13)	(B1-15)	42	72	AA	AA
実施例9	(22)	(B1-1)	43	75	AA	AA
実施例10	(23)	(B1-2)	44	75	AA	AA
実施例11	(24)	(B1-2)	43	74	AA	AA
実施例12	(27)	(B1-15)	41	72	AA	AA
実施例13	(29)	(B1-1)	42	72	AA	AA
比較例1	A	(B1-1)	35	68	AA	BB
比較例2	B	(B1-15)	34	68	AA	CC
比較例3	C	(B1-2)	39	68	BB	CC
比較例4	D	(B1-1)	34	67	BB	CC
比較例5	E	(B1-2)	37	68	AA	CC
比較例6	F	(B1-1)	35	66	AA	BB
比較例7	G	(B1-1)	34	66	AA	CC

【0062】表2の結果から、本発明のシアニン色素化合物を用いた情報記録媒体は、従来から知られているシアニン色素化合物を用いた比較例1乃至7と比較して記録再生特性及び耐光性に優れていることがわかる。

【0063】

【発明の効果】本発明のシアニン色素化合物を用いることによって、優れた記録再生特性と高い耐光性を有する情報記録媒体を提供することができる。